

PCT/JP 99/05697

日本国特許庁

14.10.99

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 03 DEC 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 5月27日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第148405号

出願人

Applicant(s):

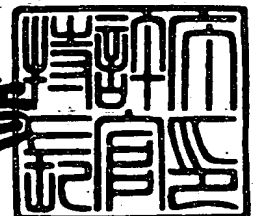
花王株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3079452

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP99-0174

【提出日】 平成11年 5月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C11D 11/00

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 窪田 輝夫

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 高谷 仁

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 山下 博之

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095832

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 050739

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9200353

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 洗剤粒子群の製法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 工程(I) : 平均粒径が $150 \sim 500 \mu\text{m}$ 、嵩密度が 400 g/L 以上、担持能が $20 \text{ mL}/100 \text{ g}$ 以上のベース顆粒〔(a)成分〕と、非イオン性界面活性剤及びその界面活性剤の固定化剤を含有する界面活性剤組成物であって、非イオン性界面活性剤 100 重量部に対して該固定化剤が $1 \sim 100$ 重量部含有してなる界面活性剤組成物〔(b)成分〕とを、

(a)成分 100 重量部に対して(b)成分が $15 \sim 100$ 重量部の混合比にて、かつ混合開始時から混合終了時までの間の(a)成分と(b)成分との混合物の最高温度が(b)成分の流動点以上になる条件下で混合する工程、及び

工程(II) : 工程(I)で得られる混合物と微粉体〔(c)成分〕とを混合する工程を含んでなる、次式：

粒子成長度 = [工程(II)終了後の洗剤粒子群の平均粒径] / [(a)成分の平均粒径]

で算出される粒子成長度が 1.5 以下であって、嵩密度が 500 g/L 以上の洗剤粒子群の製法。

【請求項2】 (b)成分が、非イオン性界面活性剤 100 重量部に対して $20 \sim 200$ 重量部の、硫酸基又はスルホン酸基を有する陰イオン性界面活性剤をさらに含有する請求項1記載の製法。

【請求項3】 工程(I)において、(a)成分及び(b)成分それぞれの温度を(b)成分の流動点以上にした後、混合を開始する請求項1又は2記載の製法。

【請求項4】 工程(I)において、混合開始時から混合終了時までの間の(a)成分と(b)成分との混合物の温度を(b)成分の流動点以上に維持して混合する請求項1～3いずれか記載の製法。

【請求項5】 得られる洗剤粒子群を 5°C の水に投入し、以下に示す攪拌条件にて 60 秒間攪拌してJIS Z 8801規定の標準篩(目開き $74 \mu\text{m}$)に供した場合、次式で算出される該洗剤粒子群の溶解率が 90% 以上である請求

項1～4いずれか記載の製法：

攪拌条件：1 Lの硬水（71.2 mg CaCO_3 / L、 Ca/Mg のモル比7 / 3）に洗剤粒子群1 gを投入し、1 Lビーカー（内径105 mm）内で攪拌子（長さ35 mm、直径8 mm）にて攪拌、回転数800 rpm

$$\text{溶解率}(\%) = \{1 - (T/S)\} \times 100$$

〔S：洗剤粒子群の投入重量（g）；T：上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する洗剤粒子群の溶残物の乾燥重量（乾燥条件：105℃の温度下に1時間保持した後、シリカゲルを入れたデシケーター（25℃）内で30分間保持する。）（g）〕。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はベース顆粒に界面活性剤組成物を担持してなる単核性洗剤粒子群の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】

非イオン性界面活性剤を、粉末洗剤をはじめとする非液状の洗剤に配合する技術として、特開平10-176200号公報には、非イオン性界面活性剤と融点が45℃以上の水溶性非イオン性有機化合物と脂肪酸等の酸前駆体とを予め混合した混合液と洗剤原料との混合物を攪拌型混合機で転動させながら嵩密度を高めつつ造粒する非イオン洗剤粒子の製法が開示されている。しかしながら、該混合液はアルカリ剤と接触することで非イオン性界面活性剤中で脂肪酸が反応してゲル化（非イオン／石鹼ゲル）現象を起こすために、担持能を持つ粉体原料に非イオン性界面活性剤を含有する界面活性剤組成物が吸蔵されにくく、しかも該ゲル化物がバインダーとなって粉体原料が凝集し造粒が進行する。すなわち、かかる製法においては、粉体原料中に担持能を持つ粉体原料を使用してもその担持能を充分発揮することなく造粒が進行し、多量の界面活性剤を配合することができず、多量の界面活性剤を配合しようとする所望の粒径範囲外の粒子が生成し、溶解性に不利となる傾向がある。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の課題は、非イオン性界面活性剤を含有する洗剤粒子群の製法において、界面活性剤の含有量が多く、製造工程が簡潔であり、溶解性に優れ、かつ、該非イオン性界面活性剤のシミ出し抑制並びに耐ケーキング性に優れる洗剤粒子群の製法を提供することにある。

【0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、

工程 (I) : 平均粒径が $150 \sim 500 \mu\text{m}$ 、嵩密度が 400 g/L 以上、担持能が $20 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ 以上のベース顆粒 [(a) 成分] と、非イオン性界面活性剤及びその界面活性剤の固定化剤を含有する界面活性剤組成物であって、非イオン性界面活性剤 100 重量部に対して該固定化剤が $1 \sim 100$ 重量部含有してなる界面活性剤組成物 [(b) 成分] とを、

(a) 成分 100 重量部に対して (b) 成分が $15 \sim 100$ 重量部の混合比にて、かつ混合開始時から混合終了時までの間の (a) 成分と (b) 成分との混合物の最高温度が (b) 成分の流動点以上になる条件下で混合する工程、及び

工程 (II) : 工程 (I) で得られる混合物と微粉体 [(c) 成分] とを混合する工程を含んでなる、次式：

粒子成長度 = [工程 (II) 終了後の洗剤粒子群の平均粒径] / [(a) 成分の平均粒径]

で算出される粒子成長度が 1.5 以下であって、嵩密度が 500 g/L 以上の洗剤粒子群の製法、に関するものである。

【0 0 0 5】

【発明の実施の形態】

1. (a) 成分

(a) 成分とは、平均粒径 $150 \sim 500 \mu\text{m}$ 、嵩密度 400 g/L 以上及び担持能 $20 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ 以上の顆粒 (ベース顆粒) である。

【0 0 0 6】

(a) 成分の平均粒径は、溶解性及び流動性に優れる洗剤粒子群を得る点で 150~500 μm 、好ましくは 180~350 μm である。嵩密度はコンパクト化の点から 400 g/L 以上、好ましくは 500 g/L 以上である。溶解性の点から嵩密度は 1500 g/L 以下が好ましく、1200 g/L 以下が更に好ましい。担持能は界面活性剤組成物の担持を促進する点から 20 mL/100 g 以上、好ましくは 30 mL/100 g 以上、更に好ましくは 40 mL/100 g 以上である。担持能とは、ベース顆粒が有する、界面活性剤等の液体成分を該顆粒内部及び表面に保持する能力をいい、担持能がこの範囲であれば、(a) 成分同士の凝集が抑制され、洗剤粒子群中の洗剤粒子の単核性を維持するのに好適である。

【0007】

また、(a) 成分が工程 (I)、(II) での混合中に崩壊するのを抑制する観点から、(a) 成分はより硬いものが好ましい。具体的には、粒子強度で表して、(a) 成分は 100 kg/cm² 以上が好ましく、200 kg/cm² 以上が更に好ましく、300 kg/cm² 以上が特に好ましい。このような粒子強度を示す (a) 成分は、例えば、洗剤ビルダー等を含有する水スラリーを噴霧乾燥することにより得ることができる。

【0008】

(a) 成分の平均粒径は、JIS Z 8801 に規定の標準篩を用いて試料を 5 分間振動させた後、篩目のサイズによる重量分率から測定する。(a) 成分の嵩密度は、JIS K 3362 に規定された方法で測定する。

(a) 成分の担持能の測定法は以下の通りである。

内部に攪拌翼を備えた内径 5 cm×高さ 15 cm の円筒型混合槽に試料 100 g を入れる。該攪拌翼を 350 rpm で攪拌させながら、25℃ の亜麻仁油を 10 mL/min の速度で槽内に投入する。攪拌に要する動力が最も高くなった時の亜麻仁油の投入量を担持能とする。

【0009】

粒子強度の測定法は以下の通りである。

内径 3 cm×高さ 8 cm の円柱状の容器に試料 20 g を入れ、30 回タッピン

グ（筒井理化学器機（株）、TVP1型タッピング式密充填嵩密度測定器、タッピング条件：周期36回／分、60mmの高さから自由落下）を行う。タッピング操作終了直後の試料高さを測定し、初期試料高さとする。その後、加圧試験機にて容器内に保持した試料の上端面全体を10mm/minの速度で加圧し、荷重-変位曲線の測定を行う。該曲線における変位率が5%以下での直線部における傾きに初期試料高さをかけ、得られる値を加圧面積で除した値を粒子強度とする。

【0010】

（a）成分は、例えば、洗剤ビルダー等を含有する水スラリーを乾燥して得ることができる。その中でも、該水スラリーを噴霧乾燥して得られる粒子が所望の物性値を有する点から好ましい。また、（a）成分が噴霧乾燥粒子の場合、本発明の製法により得られる洗剤粒子群は高速溶解性を実現することができるため、より好ましい。高速溶解性とは、洗剤粒子群の後述する溶解率が90%以上である性質を言う。

【0011】

（a）成分は、例えば、水不溶性無機物、水溶性ポリマー及び水溶性塩類を含む水スラリーであって、各成分の含有量が該水スラリー中の固形分基準でそれぞれ20～90重量%、2～30重量%、5～78重量%である水スラリーを噴霧乾燥して得ることができる。上記組成範囲にて乾燥方法並びに乾燥条件の調整により平均粒径、嵩密度、担持能、粒子強度の制御が可能となる。水スラリー中の水不溶性無機物、水溶性ポリマー及び水溶性塩類の含有量は、水スラリー中の固形分基準でそれぞれ、30～75重量%、3～20重量%、10～67重量%の範囲がより好ましく、40～70重量%、5～20重量%、20～55重量%の範囲が特に好ましい。

【0012】

水不溶性無機物としては、結晶性又は非晶質のアルミノケイ酸塩；二酸化ケイ素、水和ケイ酸化合物、パーライト、ベントナイト等の粘土化合物等が挙げられる。水溶性ポリマーとしては、カルボン酸系ポリマー、カルボキシメチルセルロース、可溶性澱粉、糖類等が挙げられる。水溶性塩類としては、炭酸根、炭酸水

素根、硫酸根、亜硫酸根、硫酸水素根、塩酸根、又はリン酸根等をそれぞれ有するアルカリ金属塩、アンモニウム塩、又はアミン塩に代表される水溶性の無機塩類や、クエン酸やフマル酸塩等の低分子量の水溶性有機塩類等が挙げられる。

【0013】

2. (b) 成分

(b) 成分は非イオン性界面活性剤及び該非イオン性界面活性剤の固定化剤を含有してなる界面活性剤組成物である。(b) 成分中の非イオン性界面活性剤としては、洗浄力の点から融点が30℃以下のものが好ましく、より好ましくは25℃以下のものである。特に、炭素数10～14のアルコールにアルキレンオキシドを6～10モル付加したポリオキシアルキレンアルキルエーテルが好ましい。ここで、アルキレンオキシドとして好ましくはエチレンオキシドである。また、非イオン性界面活性剤は水溶液として用いてもよい。

【0014】

(b) 成分中の非イオン性界面活性剤の含有量は、2.5～9.9重量%が好ましく、30～95重量%がより好ましい。

【0015】

(b) 成分中の、非イオン性界面活性剤の固定化剤とは、常温、例えば25℃で上記の非イオン性界面活性剤の流動性を抑えることができ、(b) 成分の流動点未満の温度範囲における(b) 成分の硬度を高めることができ、且つ(b) 成分の流動点より10℃以上高い温度範囲における(b) 成分の粘度を10Pa・s以下に抑制できる成分を意味する。

【0016】

固定化剤としては、例えば、脂肪酸塩、ヒドロキシ脂肪酸塩、アルキルリン酸塩等の陰イオン性界面活性剤；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のポリオキシアルキレン型非イオン性化合物、ポリエーテル系非イオン性化合物等が挙げられる。これらの化合物は単独で用いても良く、複数を併用しても良い。

【0017】

固定化剤を配合することにより、(b) 成分の流動点より高い温度範囲におけ

る (b) 成分の粘性を高めることなく、(b) 成分の流動点未満の温度範囲における (b) 成分の硬度を著しく高めることができるため、前者の温度範囲では (b) 成分の (a) 成分への浸透性を維持し、かつ後者の温度範囲では非イオン性界面活性剤のシミ出しを効果的に抑制する (以下、固定化能という。) ことができるという、格別顕著な効果が奏される。

【0018】

固定化剤が陰イオン性界面活性剤を含有する場合、(b) 成分は水を 5~25 重量%含有することが好ましい。

【0019】

(b) 成分における固定化剤の含有量は、非イオン性界面活性剤 100 重量部に対し 1~100 重量部であり、5~50 重量部が好ましい。非イオン性界面活性剤の固定化能の観点から、非イオン性界面活性剤 100 重量部に対し固定化剤は 1 重量部以上が好ましく、洗剤粒子群の溶解性の観点から、固定化剤は 100 重量部以下が好ましい。

【0020】

(b) 成分は脂肪酸を実質的に含有しないことが好ましい。このことにより、(a) 成分に担持される (b) 成分の量の増大や、洗剤粒子群の溶解性の向上が達成される。ここで、脂肪酸を実質的に含有しないとは、(b) 成分を日本油化学協会編：基準油脂分析試験法 2. 4. 1-71 の方法にて脂肪酸を定量した場合、脂肪酸含有量が 1% 以下、好ましくは脂肪酸の検出ができないことをいう。上記効果は次のようにして発揮され则认为られる。即ち、(b) 成分が脂肪酸を含有する場合、工程 (I) での混合中にアルカリ性を示す成分で該脂肪酸が中和されて脂肪酸塩が形成され、該脂肪酸塩と (b) 成分の非イオン性界面活性剤とがゲル化する。形成されたゲル化物が (b) 成分の (a) 成分への担持を妨げ、担持効率が低下する。また、該ゲル化物がバインダーとして作用することによって、大きな凝集物を形成したり、混合時に強い剪断力が加わって、(a) 成分が崩壊し易くなり、その結果溶解性に不利となる。

【0021】

(b) 成分の粘度は、B 型粘度計 (TOKYO KEIKI 社製 DVM-B

形)、ローター No. 3、1 2 r p m の条件で測定して求める。(b) 成分の流動点は、J I S K 2 2 6 9 の方法により測定される。

【0 0 2 2】

(b) 成分は、硫酸基又はスルホン酸基を有する陰イオン性界面活性剤をさらに含有することが好ましい。該陰イオン性界面活性剤の含有量は、非イオン性界面活性剤 1 0 0 重量部に対して、好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 重量部、更に好ましくは 3 0 ~ 1 8 0 重量部である。非イオン性界面活性剤のシミ出し抑制、耐ケーキング性向上の観点から非イオン性界面活性剤 1 0 0 重量部に対して陰イオン性界面活性剤は 2 0 重量部以上が好ましく、洗剤粒子群の溶解性の観点から陰イオン性界面活性剤は 2 0 0 重量部以下が好ましい。(b) 成分に該陰イオン性界面活性剤を配合することで、非イオン性界面活性剤のシミ出しがさらに抑制されるばかりか、洗剤粒子群の耐ケーキング性を向上させ、望ましい泡立ち性や洗浄性能を有する洗剤粒子群を得ることができる。

【0 0 2 3】

硫酸基又はスルホン酸基を有する陰イオン性界面活性剤の具体例としては、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、 α -スルホン化脂肪酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等が挙げられる。

【0 0 2 4】

3. (a) 成分以外の粉体原料

本発明においては、(a) 成分以外の粉体原料を使用しても良い。本明細書で言う(a) 成分以外の粉体原料とは、常温、例えば 2 5 °C で粉末の洗浄力強化剤あるいは吸油剤を意味する。具体的には、ゼオライト、クエン酸塩等の金属イオン封鎖能を示す基剤；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ能を示す基剤；結晶性ケイ酸塩等の金属イオン封鎖能・アルカリ能いずれも有する基剤；金属イオン封鎖能には乏しいが、高い吸油能を有する非晶質シリカや非晶質アルミノケイ酸塩等；及び粉末の界面活性剤等が挙げられる。かかる粉体原料を所望により(a) 成分と併用することで、(b) 成分の高配合化及び混合機内への混合物の付着の低減化が達成され、また、洗浄力の向上を図ることもできる。

【0 0 2 5】

(a) 成分以外の粉体原料は所望により工程 (I) で配合して混合される。その場合の配合量は、(a) 成分 100 重量部に対して 1~30 重量部が好ましく、3~20 重量部がより好ましく、特に好ましくは 3~15 重量部である。所望の効果を発揮させる点から (a) 成分 100 重量部に対して 1 重量部以上が好ましく、溶解性の観点から 30 重量部以下が好ましい。

【0026】

4. 工程 (II) の微粉体 [(c) 成分]

(c) 成分は、工程 (I) で得られる混合物とともに混合することにより該混合物の表面を被覆し、得られる洗剤粒子群の流動性を向上させるために配合する粉体であり、高いイオン交換能や高いアルカリ能を有するものが洗浄面から好ましい。具体的にはアルミノケイ酸塩が望ましい。アルミノケイ酸塩以外では、ケイ酸カルシウム、二酸化ケイ素、ベントナイト、タルク、クレイ、非晶質シリカ誘導体、結晶性ケイ酸塩化合物等のケイ酸塩化合物のような無機微粉体も好ましい。また、一次粒子が $10\ \mu\text{m}$ 以下の金属石鹸も同様に用いることができる。

【0027】

微粉体は、洗剤粒子群表面の被覆率が向上し、洗剤粒子群の流動性が向上する点で、その一次粒子の平均粒径が $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ のものが好ましい。該微粉体の平均粒径は、光散乱を利用する方法、例えばパーティクルアナライザー（堀場製作所（株）製）、または顕微鏡観察により測定される。

【0028】

微粉体の使用量としては、工程 (I) で得られる混合物 100 重量部に対して 5~100 重量部が好ましく、10~75 重量部がより好ましく、10~50 重量部が特に好ましい。表面被覆の効率性の点から 5 重量部以上が好ましく、流動性の点から 100 重量部以下が好ましい。

【0029】

5. 洗剤粒子群の製法

本発明の製法は工程 (I)、工程 (II) を含んでなる。

5-1. 工程 (I)

工程 (I) においては、混合開始時から混合終了時までの間の (a) 成分と (

b) 成分との混合物の最高温度が (b) 成分の流動点以上、好ましくは該流動点の 5℃以上、さらに好ましくは 10℃以上になる条件下で、(a) 成分と (b) 成分とを混合する。このような条件で混合することにより、(a) 成分の崩壊抑制を行い、(a) 成分に (b) 成分を担持させることができる。上記効果をさらに効果的に発揮させる観点からは、混合開始時から混合終了時までの間の (a) 成分と (b) 成分との混合物の温度を (b) 成分の流動点以上、好ましくは該流動点の 5℃以上、さらに好ましくは 10℃以上に維持して混合する。また、(b) 成分の熱安定性の点から、該混合物の温度を 95℃以下とすることが好ましく、90℃以下とすることがより好ましい。

【0030】

混合物の最高温度を (b) 成分の流動点以上とすることにより、(b) 成分は硬いペーストや固体状ではなく流動性を示す状態となっているため、かかる温度条件下で (a) 成分と (b) 成分とを単に混合することにより、(b) 成分を (a) 成分に容易に浸透させることができる。さらに、混合物の温度を (b) 成分の流動点以上に維持して混合することにより、(b) 成分は工程 (I) を通して常に上記流動性を示す状態となっていることから、(b) 成分を極めて効率的に (a) 成分に浸透させることができる。また、(b) 成分が硬いペーストや固体状となっている場合、(b) 成分の示す強粘着性のために混合時に強い剪断力が (a) 成分に作用するため、(a) 成分の崩壊のおそれがある。混合物の温度を (b) 成分の流動点以上に維持することにより、(a) 成分同士に作用するせん断力の低減が可能となり、(a) 成分の崩壊を抑制することができる。よって、この点からも (b) 成分が流動性を示す状態にて混合操作を行うことが好ましい。

混合物の温度の測定方法は、混合機中にジャケット等の影響を受け難い場所に熱電対を設置し、オンライン測定すればよい。

【0031】

上記の温度条件を満たすための好ましい態様は、予め (a) 成分と (b) 成分の温度をそれぞれ (b) 成分の流動点以上にした後に、混合を開始することである。また、混合物の温度を上記流動点以上に維持するために、例えば、ジャケッ

トを備えた混合機を用いて、混合操作前に該ジャケット内に温水等を通して予めジャケット温度を (b) 成分の流動点以上としておくことが好ましく、更に流動点の 5℃以上が好ましく、特に流動点の 10℃以上が好ましい。また、(b) 成分の熱安定性の点から、ジャケット温度は 95℃以下が好ましく、90℃以下がより好ましい。

【0032】

(a) 成分の温度調整方法としては、(a) 成分を噴霧乾燥で得る場合は、通常噴霧乾燥直後の粒子の温度は比較的高温であり、その温度を維持できるように混合機に投入することが好ましい。また、混合機への投入前或いは投入後、例えば熱風により予め昇温しておくこともできる。

【0033】

(a) 成分と (b) 成分との混合比は、(a) 成分 100 重量部に対して (b) 成分が 15～100 重量部であり、25～80 重量部が好ましく、30～70 重量部がより好ましい。洗浄力を発揮させる点から、(a) 成分 100 重量部に対して (b) 成分は 15 重量部以上が好ましく、溶解性及び流動性の点から (b) 成分は 100 重量部以下が好ましい。

【0034】

(b) 成分の添加方法としては、予め (b) 成分を構成する各成分、即ち、非イオン性界面活性剤、固定化剤、そして使用する場合は陰イオン性界面活性剤を予め混合した後に、混合機内に添加する方法が好ましい。

【0035】

その他の混合条件として、(a) 成分の崩壊を抑制するために、(a) 成分と (b) 成分が混合可能な範囲において、攪拌力をできるだけ小さくして混合するのが好ましく、混合機に攪拌翼が具備されている場合、その攪拌翼のフルード数が好ましくは 8 以下、より好ましくは 4 以下、さらに好ましくは 2 以下であり、混合の効率性の観点から、フルード数は 0.5 以上が好ましく、0.8 以上がより好ましい。混合機に攪拌翼と解砕翼が具備されている場合は実質的に該解砕翼を回転させないで該攪拌翼のみで混合するのが好ましい。解砕翼を実質的に回転させないとは、該解砕翼を全く回転させないこと、又は該解砕翼の形状、大きさ

等を鑑みて、ベース顆粒を崩壊させない範囲内で、該解砕翼近傍の各種原料の滞留を防止する目的で該解砕翼を回転させることをいう。具体的には連続的に該解砕翼を回転させる場合はフルード数として200以下、好ましくは100以下、間欠的に回転させる場合、フルード数は特に制限されない。このような条件で混合することにより、ベース顆粒を実質的に崩壊させることなく混合物を得ることができる。本明細書において、ベース顆粒を実質的に崩壊せしめないとは、混合物中でベース顆粒の70%以上がその形態を維持していることであり、その確認方法として、例えば得られた混合物を有機溶媒を用いて可溶分を抽出した後の粒子を観察する方法が挙げられる。

【0036】

本明細書で定義されるフルード数は以下の式で算出する。

$$\text{フルード数} = V^2 / (R \times g)$$

ここで、V：攪拌翼又は解砕翼の先端の周速〔m/s〕

R：攪拌翼又は解砕翼の回転半径〔m〕

g：重力加速度〔m/s²〕

【0037】

さらに（a）成分の崩壊が懸念される場合は、該攪拌翼の回転数を任意に調整して（停止も含む）（a）成分に（b）成分を担持させればよい。好適な混合時間（回分式の場合）及び平均滞留時間（連続式の場合）は、例えば1～20分間が好ましく、特に2～10分間が好ましい。

【0038】

回分式で混合を行う場合、上記の条件を満足できる混合機を用いれば、特に限定されない。例えば、（1）混合槽で内部に攪拌軸を有し、この軸に攪拌羽根を取り付けて粉末の混合を行う形式のミキサー：例えばヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株）製）、ハイスピードミキサー（深江工業（株）製）、バーチカルグラニュレーター（（株）パウレック製）、レディゲミキサー（松坂技研（株）製）、プロシェアミキサー（太平洋機工（株）製）等がある。（2）円筒型又は半円筒型の固定された容器内でスパイラルを形成したりボン状の羽根が回転することにより混合を行う形式のミキサー：例えばリボンミキサー（日和機械工業

(株)製)、バッチニーダー(佐竹化学機械工業(株)製)等がある。(3)コニカル状の容器に沿ってスクリーが容器の壁と平行の軸を中心として自転しながら公転することにより混合を行う形式のミキサー、例えばナウターミキサー(ホソカワミクロン(株)製)等がある。

【0039】

上記の混合機の中で特に好ましくは、横型の混合槽で円筒の中心に攪拌軸を有し、この軸に攪拌羽根を取り付けて粉末の混合を行う形式のミキサーでレディゲミキサー(松坂技研(株)製)、プロシエアミキサー(太平洋機工(株)製)等がある。さらに、特開平10-296065号公報記載の混合装置を用いれば、熱風により(a)成分の昇温が可能となり好ましい。

連続式で混合を行う場合、本願を満足できる連続式混合機を用いれば、特に限定されないが、例えば上記の混合機のうちで連続型の装置を用いて(a)成分と(b)成分を混合させてもよい。

【0040】

(a)成分以外の粉体原料を工程(I)で配合する場合、該粉体原料は、界面活性剤組成物を添加する前に混合機に仕込むのが好ましい。粉体原料を配合した場合の混合条件は、(a)成分と(b)成分とを混合する場合と同様の条件であることが好ましい。

【0041】

本工程において、(a)成分が実質的に崩壊していない状態とは、混合物中の(a)成分の70%以上がその形態を維持している状態をいう。その確認方法として、例えば有機溶媒を用いて得られた混合物から可溶分を抽出して得られた後の粒子をSEM観察する方法が挙げられる。(a)成分が実質的に崩壊していない場合、洗剤粒子群の溶解性、流動性の向上という利点がある。

【0042】

5-2. 工程(II)

本工程は、工程(I)で得られる混合物と微粉体[(c)成分]とを混合する工程である。本工程において、微粉体が該混合物の表面を被覆し、流動性に優れた洗剤粒子群を得ることができる。また、工程(I)で得られる混合物が粉末状

を呈していない場合（例えば、ペースト状やホイップ状のように、（b）成分が連続層を形成している場合）、工程（II）には、微粉体を助剤として用いて該混合物を解砕する工程も含まれる。

【0043】

本工程における混合条件としては、（a）成分を実質的に崩壊させない条件が好ましい。具体的には、工程（I）と同様に、混合開始時から混合終了時までの間の、混合物と微粉体との混合成分の最高温度が（b）成分の流動点以上、好ましくは該流動点の5℃以上、さらに好ましくは10℃以上になる条件下で混合する。上記効果をさらに効果的に発揮させる観点からは、混合開始時から混合終了時までの間の該混合成分の温度を（b）成分の流動点以上、好ましくは該流動点の5℃以上、さらに好ましくは10℃以上に維持して混合する。また、（b）成分の熱安定性の点から、該混合成分の温度を95℃以下とすることが好ましく、90℃以下とすることがより好ましい。混合時の混合成分の温度を調節する方法は、混合器のジャケットに工程（I）と同様に温水を供給する方法が挙げられる。

【0044】

本工程において、（a）成分が実質的に崩壊していない状態とは、洗剤粒子中の（a）成分の70%以上がその形態を維持している状態をいう。その確認方法としては、SEM観察により1つのベース顆粒から構成されている洗剤粒子の量を確認する方法が挙げられる。

【0045】

その他の混合条件としては、攪拌機と解砕翼を両方具備した混合機を用いることが好ましい条件として挙げられ、ここで、攪拌翼と解砕翼の運転条件（回転数等）は（a）成分を実質的に崩壊させない程度に適宜設定すればよい。好ましい混合条件としては、攪拌翼と解砕翼を両方具備した混合機を用いることであり、かかる混合機を用いる場合、ベース顆粒の崩壊を抑制する観点から、機内に具備された攪拌翼のフルード数を好ましくは10以下、更に好ましくは7以下とする。微粉体との混合、微粉体との分散の効率性の観点から、該フルード数を、好ましくは2以上、更に好ましくは3以上とする。さらに、微粉体との混合、微粉体

の分散の効率性の観点から、解砕翼のフルード数としては200以上が好ましく、500以上が更に好ましい。ベース顆粒の崩壊を抑制する観点から、該フルード数としては8000以下が好ましく、5000以下がより好ましい。フルード数がこの範囲であれば、流動性の優れた単核性洗剤粒子を得ることができる。混合時間は、0.5～3分程度が好ましい。

【0046】

好ましい混合装置としては、工程(I)で例示した混合機のうち、攪拌翼と解砕翼を両方具備したものが挙げられる。このような混合機を用いた場合には工程(I)と工程(II)を同一の装置を用いて行うことができるので、設備の簡略化の点から好ましく、そのような装置としてレディゲミキサー(松坂技研(株)製)、プロシエアミキサー(太平洋機工(株)製)等が挙げられる。

【0047】

6. 洗剤粒子群

本発明の洗剤粒子群の粒子成長度は1.5以下、好ましくは1.3以下であり、より好ましくは1.2以下である。

【0048】

このような洗剤粒子群は粒子間の凝集が抑制されているため、所望の粒径範囲外の粒子(凝集粒子)の生成が抑えられており(即ち、これは界面活性剤の配合量の変動に対して得られる洗剤粒子群の平均粒径及び粒度分布の変動が少ないことを示す。)、溶解性に優れた洗剤粒子群が高収率で得られる。

【0049】

7. 洗剤粒子群の好ましい物性/該物性の測定方法

洗剤粒子群の嵩密度は、500g/L以上であり、好ましくは500～1000g/L、より好ましくは600～1000g/L、特に好ましくは650～850g/Lである。洗剤粒子群の平均粒径は、好ましくは150～500 μ m、より好ましくは180～350 μ mである。嵩密度及び平均粒径の測定方法は(a)成分のそれと同様である。

【0050】

洗剤粒子群の流動性は、流動時間として10秒以下が好ましく、8秒以下がよ

り好ましい。流動時間は、JIS K 3362により規定された嵩密度測定用のホッパーから、100mLの粉末が流出するのに要する時間とする。

【0051】

洗剤粒子群の耐ケーキング性は、好ましくは篩通過率が90%以上、より好ましくは95%以上である。ケーキング性の試験法は次の通りである。

濾紙 (ADVANTEC社製 No. 2) で長さ10.2cm×幅6.2cm×高さ4cmの天部のない箱を作り、四隅をステーブラーでとめる。試料50gを入れた該箱の上にアクリル樹脂板 (15g) と鉛板 (250g) をのせる。これを温度35℃、湿度40%雰囲気下2週間放置した後のケーキング状態について下記の通過率を求めることによって行う。

<通過率> 試験後の試料を篩 (JIS Z 8801規定の目開き4760 μ m) 上に静かにあけ、通過した粉末重量を計り、試験後の試料に対する通過率 (%) を求める。

【0052】

洗剤粒子群のシミ出し性は、下記の試験法による評価が、好ましくは2ランク以上、より好ましくは1ランクである。かかるランクであれば、搬送系での機器への非イオン性界面活性剤含有粉末の付着防止、容器にシミ出し防止の工夫が不要となり好ましい。

シミ出し性の試験法：耐ケーキング試験を行った濾紙の容器の底部 (粉体と非接触面) でのシミ出し状態を目視評価する。評価は、底部の濡れ面積で判定し、下記の1～5ランクとする。

ランク1：濡れていない。ランク2：1/4程度の面が濡れている。ランク3：1/2程度の面が濡れている。ランク4：3/4程度の面が濡れている。ランク5：全面が濡れている。

【0053】

洗剤粒子群の溶解率は、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上である。溶解率の測定方法は次の通りである。

【0054】

5℃に冷却した71.2mgCaCO₃/Lに相当する1Lの硬水 (Ca/M

g のモル比 7 / 3) を 1 L ビーカー (内径 1 0 5 mm 、 高さ 1 5 0 mm の円筒型、例えば岩城硝子社製 1 L ガラスビーカー) の中に満たし、水温を 5℃ に保った状態で、攪拌子 (長さ 3 5 mm 、 直径 8 mm 、 例えば型式 : ADVANTEC 社製、テフロン丸型細型) にて水深に対する渦巻きの深さが略 1 / 3 となる回転数 (8 0 0 r p m) で攪拌する。1. 0 0 0 0 ± 0. 0 0 1 0 g となるように縮分・秤量した洗剤粒子群を攪拌下に水中に投入・分散させ攪拌を続ける。投入から 6 0 秒後にビーカー中の洗剤粒子群分散液を重量既知の J I S Z 8 8 0 1 (ASTM No. 2 0 0 に相当) 規定の目開き 7 4 μ m の標準篩 (直径 1 0 0 m m) で濾過し、篩上に残留した含水状態の洗剤粒子群を篩と共に重量既知の開放容器に回収する。尚、濾過開始から篩を回収するまでの操作時間を 1 0 ± 2 秒とする。回収した洗剤粒子群の溶残物を 1 0 5℃ に加熱した電気乾燥機にて 1 時間乾燥し、その後、シリカゲルを入れたデシケーター (2 5℃) 内で 3 0 分間保持して冷却する。冷却後、乾燥した洗剤の溶残物と篩と回収容器の合計の重量を測定し、次式によって洗剤粒子群の溶解率 (%) を算出する。尚、重量の測定は精密天秤を用いて行うこととする。

【 0 0 5 5 】

溶解率 (%) = { 1 - (T / S) } × 1 0 0

S : 洗剤粒子群の投入重量 (g) ; T : 上記攪拌条件にて得られた水溶液を上記篩に供したときに、篩上の残存する洗剤粒子群の溶残物の乾燥重量 (乾燥条件 : 1 0 5℃ の温度下に 1 時間保持した後、シリカゲルを入れたデシケーター (2 5℃) 内で 3 0 分間保持する) (g)

【 0 0 5 6 】

洗剤粒子群の収率は、平均粒径を測定した際に 1 0 0 0 μ m の篩目を通過した試料の重量分率から求められる。かかる収率は 9 0 % 以上が好ましく、9 5 % 以上がより好ましい。

【 0 0 5 7 】

【実施例】

次のようにしてベース顆粒を調製した。

水 4 8 0 k g を攪拌翼を有した 1 m³ の混合槽に加え、水温が 5 5℃ に達した

後に、硫酸ナトリウム120kg、炭酸ナトリウム150kgを添加した。15分間攪拌した後に、40重量%のポリアクリル酸ナトリウム水溶液120kgを添加した。更に15分間攪拌した後に、ゼオライト252kgを添加し、30分間攪拌して均質なスラリーを得た。このスラリーの最終温度は58℃であった。このスラリーを噴霧乾燥に付して、得られた噴霧乾燥粒子をベース顆粒とした。このベース顆粒は、平均粒径 $245\mu\text{m}$ 、嵩密度 610g/L 、担持能 $50\text{mL}/100\text{g}$ 、粒子強度 $350\text{kg}/\text{cm}^2$ 、組成(重量比):ゼオライト/ポリアクリル酸Na/炭酸Na/硫酸Na/水=42/8/25/20/5であった。

【0058】

実施例1

以下の製法に従い洗剤粒子群を得た。

レディデミキサー(松坂技研(株)製、容量130L、ジャケット付)に表1記載の80℃のベース顆粒100重量部(20kg)を投入し、主軸(回転数:60rpm)の回転を開始した。なお、チョッパーは回転させず、ジャケットに80℃の温水を10L/分で流した。そこに、80℃の界面活性剤組成物45重量部(9kg)を2分間で投入し、その後5分間攪拌を行った。界面活性剤投入直後の混合物の温度は73℃、5分間攪拌後の混合物の温度は74℃であった。

続いて、ジャケットへの温水の供給を続けながら、このミキサー内に微粉体15重量部(3kg)を投入し、主軸(回転数:120rpm)及びチョッパー(回転数:3600rpm)の回転を1分間行った後、30kgの洗剤粒子群を排出した。得られた洗剤粒子群の物性を表1に示す。

【0059】

【表 1】

			実施例		比較例
			1	2	1
組成 (重量部)	界面活性剤組成物	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	40	20	40
		ポリエチレングリコール	5	2	5
		ドデシルベンゼンスルホン酸 Na	—	20	—
		水	—	3	—
	ベース顆粒（噴霧乾燥粒子）		100	100	100
	微粉体（モライト4A 型、平均粒径3.5 μm ）		15	15	15
物性	界面活性剤組成物流動点（℃）		52.5	47.5	52.5
	工程（I）混合物最高温度（℃）		74	72	45
	工程（I）混合物最低温度（℃）		73	68	40
	工程（II）混合物最高温度（℃）		72	70	44
	工程（II）混合物最低温度（℃）		68	65	41
	平均粒径（ μm ）		252	277	409
	粒子成長度		1.03	1.13	1.67
	嵩密度（g/L）		780	790	820
	シミ出し性（2週間保存）		2～3	2	2
	耐ケーキング性（2週間保存）		2～3	2	2
	溶解率（%）		97	95	85
	収率（%）		99	97	88

【0060】

ここで、ポリオキシエチレンアルキルエーテルとしては、花王（株）製、商品名：エマルゲン108KM、（エチレンオキサイド平均付加モル数：8.5、アルキル鎖の炭素数：12～14、融点：18℃）を、ポリエチレングリコールとしては、花王（株）製、商品名：K-PEG6000（平均分子量：8500、融点：60℃）を、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとしては花王（株）製、商品名：ネオペレックスFSを用いた。

【0 0 6 1】

実施例 2

表 1 記載の組成にて実施例 1 と同様の方法で洗剤粒子群を得た。界面活性剤投入直後の混合物の温度は 7 2℃、5 分間攪拌後の混合物の温度は 6 8℃であった。得られた洗剤粒子群の物性を表 1 に示す。実施例 2 の洗剤粒子群は実施例 1 の洗剤粒子群よりも耐ケーキング性、シミ出し性に優れていた。

【0 0 6 2】

実施例 1、2 において得られた最終洗剤粒子群はいずれも粒子成長度が低いことから単核性洗剤粒子群であった。また、工程 (I) の終了後に得られた混合物及び最終の洗剤粒子群から、有機溶媒を用いて可溶物を抽出・除去した後の粒子を観察した結果、実施例 1、2 いずれにおいても、混合物におけるベース顆粒及び洗剤粒子群におけるベース顆粒は実質的に崩壊していなかった。

【0 0 6 3】

比較例 1

ベース顆粒の温度とジャケットの温水の温度を除いては実施例 1 と同様の方法にて洗剤粒子群を得た。即ち、投入時のベース顆粒の温度を 2 5℃、ジャケットに流す水の温度を 2 5℃とした。界面活性剤投入直後の混合物の温度は 4 5℃、5 分間攪拌後の混合物の温度は 4 0℃であった。

【0 0 6 4】

続いて、このレディゲミキサー内に微粉体 1 5 重量部 (3 k g) を投入し、主軸 (回転数: 1 2 0 r p m) 及びチョッパー (回転数: 3 6 0 0 r p m) の回転を 1 分間行った後、2 7 k g の洗剤粒子群を排出した。得られた洗剤粒子群の物性を表 1 に示す。粒子成長度が大きいことから、得られた洗剤粒子群は単核性洗剤粒子群ではなかった。また、その溶解性も劣っていた。有機溶媒を用いて、工程 (I) の終了後に得られた混合物及び最終の洗剤粒子群から可溶物を抽出・除去した後の粒子を観察した結果、混合物については 5 0 % 程度に、最終の洗剤粒子群については 4 0 % 程度にベース顆粒の平均粒径が低下していた。

【0 0 6 5】

【発明の効果】

本発明の製法により、界面活性剤の配合量を多くでき、製造工程が簡潔であり、溶解性に優れ、且つ、該非イオン性界面活性剤のシミ出し抑制並びに耐ケーキング性に優れる洗剤粒子群を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

非イオン性界面活性剤を含有する洗剤粒子群の製法において、界面活性剤の含有量が多く、製造工程が簡潔であり、溶解性に優れ、かつ該非イオン性界面活性剤のシミ出し抑制並びに耐ケーキング性に優れる洗剤粒子群の製法を提供すること。

【解決手段】

工程 (I) : ベース顆粒〔(a) 成分〕と、非イオン性界面活性剤及びその界面活性剤の固定化剤を含有する界面活性剤組成物〔(b) 成分〕とを、特定の混合比にて、かつ混合開始時から混合終了時までの間の (a) 成分と (b) 成分との混合物の最高温度が (b) 成分の流動点以上になる条件下で混合する工程、及び工程 (II) : 工程 (I) で得られる混合物と微粉体〔(c) 成分〕とを混合する工程を含んでなる、粒子成長度が 1.5 以下であって、高密度が 500 g/L 以上の洗剤粒子群の製法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名 花王株式会社

